

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 24.730

Classification internationale 1.452.701

H 01 m



Perfectionnements aux piles à combustibles. (Invention : Louis Bousquet.)

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE résidant en France (Haute-Garonne).

Demandé le 15 juillet 1965, à 15<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 août 1966.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 38 du 16 septembre 1966.)

(*Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.*)

Il est particulièrement avantageux d'utiliser, pour l'alimentation des piles à combustibles, les mélanges gazeux riches en comburant ou en combustible et disponibles en grandes quantités, sans les soumettre à une séparation et/ou purification préalables. Ainsi, il est beaucoup plus économique d'adopter l'air comme comburant et le gaz naturel, l'hydrogène industriel, le gaz de synthèse ammoniale etc., comme combustible.

Cependant, au cours du fonctionnement de la pile, la consommation des composants réactionnels augmente la concentration de ces mélanges en composants inertes, au niveau des électrodes, ce qui entraîne une diminution de la quantité d'énergie utilisable. Il est donc nécessaire d'assurer par la circulation des gaz dans la pile, un renouvellement constant des réactifs au contact des électrodes. L'électrolyte peut, d'autre part, renfermer des corps en solution qui passent à l'état gazeux dans les conditions de température et de pression mises en œuvre dans la pile. Il en résulte, dans le cas des électrodes poreuses, un équilibre s'établissant entre la phase liquide et la phase gazeuse et dont la composition est fonction à la fois des conditions opératoires et de la porosité des électrodes qui séparent mécaniquement les phases. La présence dans l'électrolyte de composants vaporisables susceptibles de pénétrer partiellement dans les chambres à gaz pour y diluer le composant réactionnel majoritaire du comburant et/ou du combustible est également à l'origine d'une diminution du rendement des électrodes. L'évacuation des produits inertes renfermés dans la structure poreuse des électrodes étant limitée par des phénomènes de diffusion des gaz, la circulation des mélanges réactionnels dans les chambres à gaz est inopérante vis-à-vis de ce deuxième inconvénient.

On a trouvé selon l'un des aspects de la présente invention que l'on obtenait de très importants gains de rendement en « modulant » la pression du com-

burant et/ou du combustible alimentant la pile en continu, entre deux limites dont la valeur maximale correspond à la pression nécessaire pour que le gaz traverse l'électrode vers la cuve électrolytique ou « pression de bullage » et la valeur minimale, à celle qui est nécessaire pour que l'électrolyte pénètre dans la chambre à gaz ou « pression de noyage ». Ces deux limites sont établies en fonction de la pression qui règne dans le compartiment de l'électrolyte. De cette manière, l'interface gaz/électrolyte se déplace dans les pores des électrodes alternativement vers le compartiment de l'électrolyte, puis vers la chambre à gaz, renouvelant ainsi le gaz qui y est renfermé et rendant une plus grande surface des pores disponibles pour la réaction électrochimique.

La période des pulsations et leur amplitude doivent être soigneusement déterminées dans chaque cas en fonction de la porosité et de l'activité catalytique des électrodes, de même que de la composition des mélanges gazeux d'alimentation et des autres conditions opératoires.

Selon un autre aspect de l'invention, on maintient pratiquement constante la pression des gaz et on « module » la pression qui règne au-dessus de l'électrolyte, mais cette modalité n'est applicable qu'au cas où les pressions des comburants et combustible et/ou la porosité des électrodes positive et négative sont assez voisines.

D'une manière générale, lorsque le principe de l'invention est appliqué dans les conditions optimales, on obtient une amélioration du rendement des réactions électrochimiques, de l'ordre de 20 %.

En outre, on a constaté que les rendements étaient également améliorés de 5 à 10 % même lorsque l'invention était appliquée aux piles dont les électrodes n'étaient pas poreuses, ce qui est le cas des électrodes de diffusion, par exemple.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention est particulièrement avantageux pour la mise

66 2191 0 73 641 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

en régime rapide des piles lors de leur mise en service ou lorsque l'on change la nature du gaz d'alimentation en cours de service.

L'exemple de réalisation qui suit est donné à titre purement illustratif de la présente invention étant bien entendu que, tout en faisant partie de ladite invention, il ne saurait constituer une quelconque limitation à cette dernière :

*Exemple.* — Une pile à combustible, alimentée en hydrogène industriel et air sous une pression constante de 100 g/cm<sup>2</sup> environ, la pression régnant dans le compartiment électrolytique étant égale à l'atmosphère, fournit sous 0.9 volts une densité de courant de 50 mA/cm<sup>2</sup> d'électrode et, sous 0.7 volts de 80 mA/cm<sup>2</sup>.

Les électrodes utilisées présentant une pression de « noyage » de 50 g/cm<sup>2</sup> et une pression de « bullage » de 300 g/cm<sup>2</sup>.

En « modulant » la pression des gaz d'alimentation en deux cycles minute à 250 g/cm<sup>2</sup> pour la pression maximum et 75 g/cm<sup>2</sup> pour la pression minimum on obtient une densité de courant de 60 mA/cm<sup>2</sup> sous 0.9 volts et de 95 mA/cm sous 0.7 volts.

#### RÉSUMÉ

L'invention concerne un procédé permettant d'augmenter le rendement des piles à combustibles

en cours de fonctionnement et d'accélérer la mise en régime à la suite d'une mise en service ou du changement de la nature du gaz comburant et/ou combustible, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en toutes combinaisons :

1<sup>o</sup> La pression à l'interface gaz/électrolyte, au sein de la structure poreuse des électrodes est modulée cycliquement entre deux limites dont le maximum correspond à la pression de bullage et le minimum à la pression de nettoyage des électrodes;

2<sup>o</sup> La modulation cyclique de la pression selon 1<sup>o</sup> est appliquée au gaz comburant et/ou combustible, la pression au-dessus de l'électrolyte restant constante;

3<sup>o</sup> La modulation cyclique de la pression selon 1<sup>o</sup> est appliquée au-dessus de l'électrolyte, la pression des gaz comburant et combustible restant constante;

4<sup>o</sup> La durée du cycle élémentaire et l'amplitude des modulations selon 1<sup>o</sup> à 3<sup>o</sup> sont déterminées en fonction de la porosité et de l'activité catalytique des électrodes, de même que de la composition des mélanges gazeux d'alimentation et des autres conditions opératoires;

5<sup>o</sup> Le procédé est applicable aux piles à combustibles dont les électrodes ne sont pas poreuses.

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE